



TITLE:

原子價理論の一方法　：　分子軌道函數法とその2原子分子への應用

AUTHOR(S):

金, 勇虎

CITATION:

金, 勇虎. 原子價理論の一方法　：　分子軌道函數法とその2原子分子への應用. 物理化學の進歩 1943, 17(4): 117-132

ISSUE DATE:

1943-07-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46354>

RIGHT:

原子價理論の一方法、— 分子軌道函數法と その2原子分子への應用*

金 勇 虎**

- | | |
|---|--|
| § 1. 緒 言 § 2. 原子價の量子理論に於ける2つの方法 § 3. 分子軌道函數 § 4. 軸對稱性の場に於ける量子數 | § 5. 聯合原子、分離原子 § 6. 聯合原子と分離原子との聯關 § 7. H_2 分子、He 原子の相互作用 § 8. その他の簡単な分子 |
|---|--|

§ 1. 緒 言

原子價の概念は化學の分野に於ては、學問を體系づけるのに用ひられて極めて重寶であつた。物理學者や化學者達は久しくから原子價に就いての理論を組立てることに腐心した。古い理論のうちで、Kossel の理論と Lewis 及び Langmuir の理論とが代表的である。これらは原子構造を考へに入れた原子價の理論として最初のものである。それに依れば、各原子は稀有ガス型の構造にならうと努め、その際に價電子が授受されたり、また幾對かの價電子が2つの原子によつて共有されたりする。電子の授受によつて陰陽のイオンが生じその靜電的引力によつて起る結合を有極結合 (polar bond) とし、幾對かの電子の共有によつて起る結合を等極結合 (homopolar bond) として、2つの結合の型を區別することが出来る。化學に現はれて來る多數の化學結合をこの理論で可なりうまく説明できた。しかし説明出來ない事實が、それも可なり存在する。例へば、炭素が2價及び3價の原子價を持つこと、安定な化合物を作る筈だと考へられる BH_3 は實は存在しないで、それが2つ結合せる B_2H_6 がかへつて安定で天然に存在すること、それに、多くの原子は1種ではなく數種の原子價を有すること等は、この理論ではうまく説明できない。

1926年に至つて、原子價の理論に有利な道具として量子力學が始めて用ひられるやうになつた。この道具が用ひられるやうになつてから原子價の理論は活氣を帯びて來た。

原子價の問題は、實のところ、エネルギーの問題に歸着する。分子の中に含まれてゐる電子の凡ての可能な状態—電子軌道***—のエネルギーを知ることが出來、また分子の構成原子に

* この紹介の内容は主として、J. H. Van Vleck and A. Sherman, "The Quantum Theory of Valence", *Rev. Mod. Phys.*, 7, 167 (1935) と、W. G. Penny, "The Quantum Theory of Valency" から採つた。或る部分はこの2書の一部をそのままに譯したのであるが、説明の順序を換へたり、文章や言葉の表現を換へたところもある。また、専門外の讀者の便利のために、説明を附け足したり、細字の註釋や脚註を入れたりしたが、これは或は必要でなかつたかも知れない。

** 京都帝國大學化學研究所堀場研究室。

*** 電子の状態はその波動函數 (wave function) によつて完全に言ひ表はすことが出来る。波動函數は一般に電子の軌道に關する部分—これを軌道函數 (orbital) と呼ぶ—とスピンに關する部分とに分けられる。われわれの當面してゐるエネルギー問題では、スピンの關する部分は不必要であつて、電子の状態を軌道函數—簡単に軌道と云うてよい—だけで言ひ表はすことが出来る。

ついてもそのエネルギーを知ることが出来るならば、原子価の法則は自動的に生れて来る。分子とその構成原子全部とについて、その中に含まれてゐる各電子のエネルギーの總和を作つてみて、分子についてのエネルギーの方が低ければ分子は安定である。原子間に結合の手—原子価—を考へるのは便宜上のものである。従つて、原子価の概念は漠然とした意味しか持たない。エネルギーの關係さへ分ればよいのであつて、別に原子価といふ言葉をことさらに使はなくても済む筈である。

量子力学の原理に依れば、原子核及び電子から成る系について、1つの運動方程式—波動方程式—を立てることが常に可能である。この方程式を解けば、その系の安定さ、核及び電子の配置等を知ることが出来る。原理的には、それは十分可能であるが、一般にこの n -體問題についての解を求めることは出来ない。たゞ最も簡単な分子、 H_2 についてはどうやら Schrödinger の波動方程式を積分して可なり正確に解くことが出来るやうになつた。一般の分子について波動方程式を正直に解かうとする望みは、今日のところでは到底持てさうにない。それでは、原子価の量子理論とはどういふことであるか。

波動方程式を厳密に解く代りに、多くの人達によつて、有効で大膽な數學的近似解法が考へ出された。近似法によつてすらも計算出来ない量があれば、實驗からの値をとつて来て、理論へそれを組み入れた。かういふやうなことをするのは一部の人達には不満であるかも知れないが、われわれの目標は現象を合理的に理解し、またそれを體系づけることにあることを考へねばならない。實際、上記の近似的解法や半經驗(實驗)的方法は、われわれの目的には少からぬ貢獻があつたのである。

§2. 原子価の量子理論に於ける二つの方法

分子の構造及び結合の問題へ量子力学を應用しようと思へば、前節で述べたやうに、どうしても近似法に頼る外に仕方がない。その近似的取扱法のうち、最も有効で適切なものとして、2つの方法がある。1つは Heitler-London の方法*で、他の1つは、こゝで紹介しようとする分子軌道函数法である。

H-L** の方法を、まづ簡単に述べておくことにしたい。分子を構成してゐる各々の原子のエネルギー状態及び原子波動函数 (atomic wave function) が分つてゐるものと假定する。各原子が寄り集つて分子を作るとき、原子間の相互作用のために各原子の原子波動函数は可なり變つて来る筈である。しかしながら、第1次の近似として、原子波動函数は元のままだと假定し、この原子波動函数を用ひて分子波動函数 (molecular wave function) を作るのである。完全な波動函数は軌道函数 (orbital) とスピン (spin) 兩数との積として表はされる。これからさき、軌道函数だけを問題にしよう。われわれの目的にはそれで十分である。さて分子軌道函数 (molecular orbital) を作るのは、例へば次のやうにする。いま1個づつ電子を持つ2つの原子 A 及び B から成る分子 AB を例にとらう。 $\psi_A(1)$ を原子 A についての原子軌道函数 (atomic orbital) とし、括弧内の數字1は2個のうち一方の電子の坐標 x_1, y_1, z_1 を略記したものとす。 $\psi_B(1), \psi_A(2)$ 等も、同様にしてそれぞれの意味を與へておく、數字2は他方の電

* 詳しく言へば、Heitler-London-Pauling-Slater-Van Vleck の方法と言ふべきであらう。

** Heitler-London の略字。

子の坐標 x_2, y_2, z_2 を略記したものである。さて, H-L の方法で採用しようといふのは次の式で表はされる分子についての軌道函数 Ψ^* である。

$$\Psi = C [\phi_A(1)\phi_B(2) \pm \phi_B(1)\phi_A(2)] \dots\dots\dots (1)$$

こゝで C は規格化 (normalisation) の係数であつて,

$$C = (2 \pm 2T^2)^{-1/2},$$

但し,

$$T = \iint \phi_A(1)\phi_B(1)dv_1 \dots\dots\dots (2)$$

式 (1) に於ける ϕ_A 及び ϕ_B としては原子の基底状態 (ground state) の軌道函数を採つたのであるが, 量子力学の要請に従へば, 任意の係数を附けて凡ての状態の軌道函数を加へ合せた一次結合をその代りに用ひなければならない。このやうにして基底状態以外の状態—即ち勵起状態 (excited state) の軌道函数を取り入れたといふことは, 電子が一部分**勵起されてゐることを意味する。電子が勵起状態へ入る過程を“進階” (promotion) と呼ぶ。勵起状態といふのは基底状態よりも高いエネルギー状態のことであるから, 電子の進階には一般にエネルギーを要するのであるが, 分子に於ける電子の進階は, 時にはエネルギーを低め, かへつて結合を強くさせることがある。式 (1) の形の軌道函数を用ひ上に述べたやうな考へを入れて計算を進めて行くのが H-L の方法である。これは H_2 分子に關する Heitler-London の理論¹⁾ を一般化したものに相當する。

分子構造の問題と取組むもう1つの有效な方法—分子軌道函数法は H-L の方法と出發點が異つてゐる。これは, 原理的には, 恰も多電子原子に就ての Hartree の方法²⁾ を分子の場合へ一般化したものと見られる。分子中の電子のうち特定の1個に注目して, 原子核及びその外の電子の集團が作る時間的平均の電場³⁾ に於ける, この特定の電子の運動状態を考察する。凡ての電子についてこのやうに考へて行く。従つて, この方法は力学の n -體問題を n 個の單體問題に還元したことになる。分子軌道法***の利益はこの點に存するのである。分子の状態を完全に記述するには, 原子核の枠組が作る對稱的な場の中へ, 必要な全部の電子を1個づつ供給して行けばよい。電子が次々に供給されるにつれて場が變形して行くのは勿論である。また, 電子がそれぞれの軌道に供給されるとき, Pauli の禁制原理によつて嚴しい制限を受けねばならない。この分子軌道法は Hund⁴⁾ によつて, また Lenard-Jones⁵⁾ 及び Herzberg⁶⁾ によつて最初に發展した。彼等は2原子分子に就てこの方法を應用したのであるが, Mulliken⁷⁾ 及びその他の人達⁸⁾ はその應用を多原子分子へ擴張した。

本紹介では, 2原子分子への應用に限定して, 分子軌道法を説明して行きたい。多原子分子への應用はさし當り割愛する。

§3. 分子軌道函数

上にも述べたやうに, 分子軌道函数 (molecular orbital) とは, ただ1個の電子のみの座標に

* 1個の電子についての軌道函数を小文字 ψ で表はし, 多數の電子を含む系についての軌道函数を大文字 Ψ で表はすことにした。

** われわれは1個の電子について論じてゐるのであるから“一部分”といふ言葉は不適當であるが, 勵起状態にある確率が0でも1でもないことを“一部分”といふ言葉で言ひ表はした。

*** 以下, 分子軌道函数法と呼ぶ代りに簡単に分子軌道法と呼ぶことにする。

關する軌道函数である。分子軌道法は、 n 個の電子を含む分子の軌道函数を近似的に n 個の分子軌道函数の積として言ひ表はさうとする企てである。それ故に、分子についての分子軌道函数を次のやうに書く。

$$\Psi = \phi_1(x_1, y_1, z_1) \phi_2(x_2, y_2, z_2) \cdots \phi_n(x_n, y_n, z_n) \cdots (3)$$

ϕ_i 等は各々の電子 1 個についての分子軌道函数である。分子軌道法では、分子軌道函数 ϕ_i 等を原子軌道函数の一次結合として表はす。それは、必ずさうしなければならない理由はないが、ただそれが便利であるからである。原子軌道函数とは、ただ 1 個の原子の場*で運動する 1 個の電子についての軌道函数を意味する。いま、2 原子分子 AB に於て、同等な状態にある 2 個の電子だけが化學的に重要である場合、この 2 個の電子だけを考へて、式 (3) は次のやうに書ける。

$$\begin{aligned} \Psi &= \phi_A(x_1, y_1, z_1) \phi_B(x_2, y_2, z_2) \\ &= [a\phi_A(x_1, y_1, z_1) + b\phi_B(x_1, y_1, z_1)] \\ &\quad \times [a\phi_A(x_2, y_2, z_2) + b\phi_B(x_2, y_2, z_2)] \cdots (4) \end{aligned}$$

ここで ϕ_A 及び ϕ_B はそれぞれ原子 A 及び B に關する原子軌道函数であり、 a 及び b は或る係数である。原子軌道函数が 1 に規格化されてゐるとする；即ち

$$\iiint \phi_A^2 dv = \iiint \phi_B^2 dv = 1 \cdots (5)**$$

であるとすれば、係数 a 及び b は、

$$a^2 + b^2 + 2ab T = 1, \cdots (6)$$

但し、

$$T = \iiint \phi_A \phi_B dv$$

なる關係を満たさねばならない。式 (4) で表はされる Ψ はやはり規格化されねばならぬからである。

式 (4) の右邊を書き直し、この際見易くするため座標を記號 1, 2 で書けば、次のやうに書ける。

$$\begin{aligned} \Psi &= a^2 \phi_A(1) \phi_A(2) + b^2 \phi_B(1) \phi_B(2) \\ &\quad + ab [\phi_A(1) \phi_B(2) + \phi_A(2) \phi_B(1)] \cdots (7) \end{aligned}$$

式 (7) に於て、項 $\phi_A(1) \phi_A(2)$ は電子が 2 つとも原子 A にあることを意味し、構造 A^+B^+ に對應する。同様に $\phi_B(1) \phi_B(2)$ は電子が 2 つとも原子 B にあることを意味し、構造 A^+B^- に對應する。また、 $\phi_A(1) \phi_B(2)$ 及び $\phi_A(2) \phi_B(1)$ は各原子に 1 つずつ電子があることを意味し、中性の分子 AB に對應する。最初の 2 つの項は、瞬間的に分子がイオン構造を持つこと

* 1 個の原子の場と 2 個以上の原子の場とではその對稱性が違ふ。1 個の原子の場は中心對稱性である。2 個の原子の場は軸對稱性である。原子軌道函数と呼び分子軌道函数と呼ぶのは、結局場の對稱性の相違から來るのである。

** ϕ_A 及び ϕ_B は實函数として考へた。もし複素函数であるならば、例へば ϕ_A^2 の代りに $\phi_A^* \phi_A$ のやうに書き換へねばならない。

を要請するのであるから、このやうな項をイオン項 (ionic term) と呼ぶ。このことは分子が電氣的に極性であることとは意味が違ふ。何故ならば、イオン項が存在しても、2つの電子が各々の原子に寄り集まる傾向が若し等しいとすれば、時間的平均に於て電氣能率は0になるからである。式(7)に於て $a^2=b^2$ の場合が、丁度この場合に相當する。しかし、若し $a^2 \neq b^2$ ならば分子は極性を示すことになり、このときは、軌道函数は極性項 (polar term) を持つと言つてよい。“等極” (homopolar) といふのは極性項もイオン項も持たない場合として解釋すべきである。

H-Lの方法は式(7)に於てイオン項を全然缺くやうな極端の場合に相當する。即ち、式(7)に於て第1項と第2項とを捨てて、第3項だけを残して Ψ を作れば式(1)の場合に歸する。

ハミルトニアン函数に於ける項 e^2/r_{12} —クーロン反撥力を言ひ表はしてゐる項—のために2個の電子は互ひに接近することを避けようとする。ここで r_{12} とは電子1と電子2との間の、一般に2つの電子間の距離である。この種の反撥効果をこれから“ r_{12} 効果”と呼ぶことにしよう。分子軌道法の最大の缺陷は r_{12} 効果の過小評價に存する。 r_{12} 効果の過小評價とは、分子軌道函数のイオン項を過剰に見積つたことと同義である。その譯を明かにするためいまだ對稱性2原子分子の場合を考へてみよう。對稱性から、明かに $a^2=b^2$ であつて、式(7)に於ける各項の係数は凡て絶対値が等しい。このことは分子が3つの構造— $A+B^-$, A^-B^+ , 及び AB —に同じ時間を費し、3つの構造が時間的に全く平等であることを意味する。實際にはこのことは真でない。 r_{12} 効果のために、イオン性の構造、即ち2つの電子がともに一方の原子に存在する構造は、中性の構造、即ち電子が互ひに離れて別々の原子に存在する構造に比して豫明率が小さいと考へられる。今は2原子分子について考へたのであるが、一般に多原子分子に於ても、分子軌道法の特徴はイオン項の過大な見積りに存する。H-Lの方法は、これに反し他の極端を行くもので、 r_{12} 効果を評價し過ぎてここではイオン項を全然取り除いてしまつたものに相當する。2つの方法のうちどちらが優れてゐるかを決めることは難かしい。分子軌道法は化學結合等に關する定性的な議論のためには簡單で甚だ便利である。H-Lの方法は定量的計算の目的のために屢々使はれる。

§4. 軸對稱性の場に於ける量子數

以下、2原子分子に問題を局限することにした。従つて、分子に於ける電荷分布は時間的平均に於て軸對稱性を持ち、その作る電場も軸對稱である。軸對稱の場に於ける電子の運動状態を記述するにはどういふ量子數を用ひればよいかが問題となる。

手始めとして、原子に於ける、即ち中心對稱の場に於ける電子の量子數を述べておきたい。

原子に於ける各々の電子は、中心對稱の場で運動する1個の電子として、近似的に言ひ表はすことが出来る。“近似的”といふ言葉を特に挿入したのは、電子の作る場は時間的に平均して始めて中心對稱になるのであつて、各瞬間に於ては場は中心對稱でないからである。各々の電子の状態を記述するには、周知のやうに4つの量子數を用ひる。即ち、主量子數 n 、方位量子數 l 、磁氣量子數 m_l 、及びスピン量子數 m_s である。主量子數 n は、電子の行動範圍を決める—古典量子論では電子軌道の大さを決める量子數であつて、電子のエネルギーは n によつて大體失つてしまふ。 n が大きい程エネルギー準位は高い。 n は1から始まる自然數だけを取りうる。— $n=1, 2, 3, \dots$ 。方位量子數 l は、電子の軌道の運動量 $l\hbar$ を與へる量子數である—古典

* l と \vec{l} とを混合してはならない。 \vec{l} は物理的量子であるが、 l は單なる數である。

量子論的に言へば軌道閉曲の形を與へる量子数である。 n の次には l が電子のエネルギーを決定する。同じ n では l が大きい程エネルギー準位が高い l の取りうる値にも制限がある。 $l=0, 1, 2, \dots, n-1$ 。磁気量子数 m_l は、電子の軌道角運動量 \vec{l} の或る一定方向(例へば磁場の方向)への成分を與へる量子数である。従つてこれは l に依存する。 $m_l = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, +l$ 。スピン量子数 m_s は、電子のスピン(獨樂の廻轉のやうなもの)の或る一定方向への成分を與へる量子数である。電子のスピンは常に $1/2$ であるから、スピンの一定方向に對して平行か逆平行かによつて m_s は $\pm 1/2$ である。 m_l 及び m_s はそれぞれ電子の軌道、及びスピンの配向(orientation)に關する量子数である。以上の各量子数は必ず整数か又は m_s に於ては半整数であつて、その中間の値は取りえないといふ嚴しい制限を受けてゐる。このことは、各量子数に對應する各物理量の量子化(quantisation)に起因するのである。

場が軸對稱であつて、而も中心對稱への離反がさう甚だしくはないやうな近似的中心對稱の場合を先づ考へよう。この場合には、原子の場合に用ひた3つの量子数 n, l 及び m_l はそのまゝ保有すると考へる。残りの1つの量子数 m_l の代りには量子数 λ^* を用ひる。 n, l 及び λ が電子の軌道に關する量子数であるから、これを特に軌道量子数と呼ぶ。量子数 λ は原子のときの m_l と同様に軌道の配向に關係した量子数である。 m_l と λ との關係は

$$\lambda = |m_l|$$

である。即ち、 m_l は角運動量 \vec{l} の成分を與へる量子数として正負の自然数であつたのであるが、 λ では正負を區別しないでその絶対値だけを考へたのである。それには理由がある。分子に於ける2つの原子核が作る場—電場に於ては、磁場に於けると違つて m_l の符號が異つても、言ひ換へれば電子の軌道運動の方向が反對であつても、そのエネルギーは不變であるからである。 λ の取りうる値としては、 $\lambda = 0, 1, 2, \dots, l$ 。

分光學に於ては、 l 及び λ の値の代りに特別の記號を用ひる慣しになつてゐる。 $l=0, 1, 2, 3, \dots$ のことをそれぞれ s, p, d, f, \dots と書く。また、 $\lambda=0, 1, 2, 3, \dots$ のことをそれぞれ $\sigma, \pi, \delta, \varphi, \dots$ と書く。これらの記號を用ひれば1個の電子の軌道量子数を、例へば $2p\sigma$ のやうに書くことが出来る。記號 $2p\sigma$ は $n=2, l=1, \lambda=0$ の電子軌道、或はその軌道上の電子を表はす。分子の状態を表示するのに通常、

$$(1s\sigma)^2(2s\sigma)^2(2p\sigma)^2(2p\pi)^3{}^2\Pi \dots\dots\dots (8)$$

のやうに書き表はす。これは、 $1s\sigma$ 電子が2個、 $2s\sigma$ 電子が2個、 $2p\sigma$ 電子が2個、 $2p\pi$ 電子が3個より成ることを表はしてゐる。 Π は全軌道角運動量の分子軸の方向の成分に關する量子数を與へる記號である。各電子の λ を、このときは方向をも考へに入れて、總和して作つた新たな量子数を A で表はせば、 $A=0, 1, 2, \dots$ に従つて Σ, Π, A, \dots なる記號を用ひる。 Π の左肩の小數字 2 は多重度(multiplicity)を表はす。全スピン量子数 S —全部の電子について合成したスピンの大きさを與へる量子数—を與へると多重度は $2S+1$ によつて與へられる*。 $S=1/2$ であれば多重度は2である。記號 ${}^2\Pi$ によつて、全角運動量の分子軸への成分と全スピンの大きさが知られる。式(8)の例ではOH分子の基底状態を示した。

或る軌道へ無制限に幾個でも電子を注ぎ込むことはPauliの原理によつて禁ぜられてゐる。周知のやうに、この原理は、2つの電子は4つの量子数を凡て同じくは持たせないことを要求

* 分子に關する量子数はローマ文字の代りにいつもギリシヤ文字を使ふ慣しになつてゐる。

** 次頁の脚註** 參照。

する。従つて、各電子は、量子数 n, l, m_l 及び m_s のうち少くともどれか1つを異にしなければならない。分子に於ける電子の状態を特徴づけるのに、3つの軌道量子数 n, l 及び λ を用ひた。いま、 n, l 及び λ を與へて1つの軌道を決めておき、この軌道へ幾つまで電子が入りうるかを考へてみよう。同一の λ でもその方向によつて2つの m_l がある。また m_s については $m_s = \pm 1/2$ で常に取りうる2つの値がある。従つて、 λ に符號を考へた m_l を考へると、同一の軌道に量子数の4つが異つた組合せのあることが分る。それ故に n, l 及び λ で決めた1つの軌道には電子は4個だけ入りうることになる。但し、 $\lambda=0$ のときは、 λ に符號を考へても $m_l=0$ だけとなり、従つてこのやうな軌道(σ 軌道)には2個しか電子が入れない。式(8)を見ると、最初の3つの σ 軌道には電子は2個づつ入つてゐて、この3つの軌道は満員になつてゐる—このことを“閉ざされた”といふ—が、最後の軌道 $2p\pi$ は4個まで入りうるのに3個しか電子がないから1つの空きがあるわけである。軌道 $1s\sigma, 2p\sigma$ 等には電子が2つまで入りうる。軌道 $2p\pi, 3d\pi, 3d\delta$ 等には電子が4つまで入りうる。このことは分子軌道法を應用する上に於て重要である。

分子について上に述べたことの理解を助けるために、多電子原子に於ける Russel-Saunders 結合 (R-S coupling) に就いて少し説明しておきたい。原子に含まれる全電子について軌道角運動量をベクトル的に合成して全軌道角運動量 \vec{L} を作り、その大きさを量子数 L で與へる。 \vec{L} と L との間の關係は、

$$|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)} \frac{h}{2\pi}$$

ここに h は Plank の常數である。スピンについても同様に、全スピン角運動量 \vec{S} の大きさを與へるやうな量子数 S を決めることが出来る。次に、 \vec{L} と \vec{S} との合成から原子についての全角運動量 \vec{J} を作り、これに關聯した量子数 J を定めることが出来る。 J を内部量子数と呼ぶ。以上のやうにして原子についての3つの量子数 L, S 及び J を決めることが出来る。ここで注意しなければならないことがある。定つた大きさの2つのベクトルを合成するとき、2つのベクトル間の角を任意に變へれば合成ベクトルは任意の大きさとなるのであるが、量子論の原理はこのやうなことを許してくれない。2つのベクトルが合成されるとき、合成ベクトルは量子化されねばならない。即ち、合成ベクトルの大きさを與へる量子数は整数(ときには半整数)でなければならない。上に述べた L は整数であることを要し、 S 及び J は整数または半整数であることを要する。

以上のやうな角運動量の結合の手續きを Russel-Saunders の結合と呼ぶ。

$L=0, 1, 2, 3, \dots$ を單にそれぞれ記號 S, P, D, F, \dots で示す。分子の場合の量子数 L は、 \vec{L} の分子軸への成分 A (量子化を必要とする)に關聯した量子数であつたのである。多重度が $2S+1$ で與へられることは原子の場合でも分子の場合でも同じことである**。分子に於ては、その状態を表はす記號として記號(8)を用ひたが、原子に於ては、それと同じ意味の記號として、例へば

$$(1s)^2(2s)^2(2p)^5 \ ^2P_{3/2} \quad (9)$$

のやうな記號を用ひる。 P は $L=1$ のことを表はし、その左肩の小數字は多重度、右下の小數字は J の値

* 角運動量と、それに關聯した量子数との間には、いつもこの形の關係が成り立つ。次に述べる \vec{S}, \vec{J} についてもこの形の關係が成り立つことは勿論である。

** 多重度といふのは同じ L と S との結合で異なる J が幾つ出来るかを決めてくれる數である。 $L > S$ の場合に、

$$J = L+S, L+S-1, \dots, L-S$$

であるから、 J の取り得る値は $2S+1$ 個ある。この意味で $2S+1$ を多重度と呼ぶ。

を示す。

量子数 n 及び l が直接の意味を持つのは、場が中心對稱から餘り離れてゐない場合だけである。場の中心對稱性が全く失はれて、軸對稱性のみが保たれてゐる場合には、軌道量子数のうち、 l —ギリシヤ文字の記號で示される量子数—だけが意味を保有する。それは、軸對稱の場に於ては、軌道角運動量のこの軸の方向への成分だけが一定であるからである。スピンは電場に對しては比較的無頓着であるから、種々のスピン量子数は、中心對稱性から遠く離れた場についてもその意味を失はない。例へば分子の全スピン量子数 S は十分意味を持つてゐる。

勿論、 n 及び l がそれぞれの意味を失ふとは言ふものの、量子数がなくなるわけではない。この2つの量子数に代るべき他の量子数が存在しなければならない。しかし、代りの量子数を力學的に意味づけることは非常に複雑であつて、場の特性に依存する。その力學の意味は不明であるけれども、量子数の存在を示すために、Mulliken はローマ文字のお終ひの方を使つてそれを表はした。例へば、 $u\pi$, $v\pi$, $w\sigma$, $x\sigma$ 等の記號を用ひた。 u , v , w , x 等は2つの量子数 n と l に代るべき量子数であると考えてよい。慣習に従つて、 u , v , w , x , y , z の順序でエネルギー準位が低いと定めておく。例へば、 $v\pi$ 電子は $u\pi$ 電子よりもエネルギー準位が低く、従つて分子に堅く結付いた電子である。

§5. 聯合原子、分離原子

實際の分子に於ては原子核が作る電場は中心對稱性から可なり離れてゐるために量子数として u , v , w , を用ひるのが適當である。しかしながら、2つの原子核が假想的にだんだん接近したと想像してみると、電場は中心對稱性に近づくであらう。終ひに2つの原子核が全く一致したときには、場も完全に中心對稱性になつてしまふ。この極限の假想的な分子を Mulliken は聯合原子 (united atom) と名づけた。聯合原子に於ては量子数として n , l を用ひることが出来る。勿論、分子の實際の原子核間距離に於ける量子数 u , v , w , 等と聯合原子に於ける量子数 n , l とを互ひに聯關させることが出来る。(このことに就いては次節で述べる。) ギリシヤ文字で表はした量子数 l は實際の分子と聯合原子とに於て同じでなければならない。それは、原子核間距離が變つても分子軸への角運動量の成分は不變であるからである。また、2つの場合の電子軌道は g 或は u 特性をも保有する。

こゝで、軌道函数の g 或は u 特性を説明しておく。 H_2 , N_2 等のやうな同一原子から成る分子に於ては、電子の軌道函数は2つの範疇に分けられる。2つの原子核を結ぶ線の中點で電子の座標を反射させる—この操作を反轉 (inversion) と呼ぶ—とき、軌道函数が不變であるか或はたゞ符號のみを異にするかに従つて、それぞれ軌道函数を偶或は奇と呼ぶ。軌道函数が偶の場合を g (獨語, gerade). 奇の場合を u (獨語, ungerade) として電子軌道を區別する。従つて、原子核間の中點を座標の原點にとれば、軌道が g であるか或は u であるかに従つて、その軌道函数には次の性質がなければならない。

$$g \text{ 軌道: } \psi(x, y, z) = +\psi(-x, -y, -z),$$

$$u \text{ 軌道: } \psi(x, y, z) = -\psi(-x, -y, -z) \dots\dots\dots (10)$$

さて、實際の分子に於ける電子軌道の g 或は u 特性がその聯合原子に於ても保有されることを述べたのであるが、聯合原子については、量子数 l が偶數であるか奇數であるかによつ

て軌道はそれぞれ g 或は u に決つて来る。このことは軌道函数の特性に由來するのである。

上では、2つの原子核が相寄つて聯合原子を作る極限を考へたのであるが、今度は、2つの原子核が無限に遠くへ離れて行く極限の場合を考へよう。この極限の場合に生ずる原子を分離原子 (separated atom) と呼ぶことにする。分離原子に於ても、聯合原子に於けると同様に、ギリシヤ文字で表はされる量子数は實際の分子に於ける量子数を保有する。この量子数 l を表はすギリシヤ文字 $\sigma, \pi, \delta, \dots$ を、分離原子の量子数 n, l の前に書き添へて、分離原子に於ける電子軌道を表示することとする。例へば $\sigma 1s, \pi 2p$ のやうに書けば、これは分離原子の軌道を表はす。 σ, π を $1s, 2p$ の前に書くのは聯合原子で用ひた記號 $1s\sigma, 2p\pi$ と混同しないためである。尚、異なる原子から成る分子、例へば HCl に於ては、どの原子に關する軌道であるかを區別するために $\sigma 1s_H, \pi 2p_{\text{Cl}}$ 等のやうに書く。

同じ原子 A 及び B から成る分子に於ては、2つの分離原子のエネルギー準位は等しく、且つ、原子 A の軌道函数 ψ_A に對應して、 B に關する等しいエネルギー状態の軌道函数 ψ_B が存在する。それ故に、 ψ_A と ψ_B との任意の一次結合は、量子力学の教へるところに従へば、2つの原子が無限に離れてゐる状態での、即ち分離原子の1つの解*となりうる。2つの原子間の距離が非常に大ではあるが、しかし無限ではない場合には、任意の一次結合は解とはなり得ず、解となり得るものは、一次結合のうちで2つの係数の絶対値が等しいやうなものだけである。即ち、次の2つだけが解である。

$$\begin{aligned}\psi_g &= (2+2T)^{-1/2} (\psi_A + \psi_B), \\ \psi_u &= (2-2T)^{-1/2} (\psi_A - \psi_B) \dots\dots\dots (11)\end{aligned}$$

こゝで T は式 (6) に定義せるもので、係数 $(2 \pm 2T)^{-1/2}$ は軌道函数を規格化するための係数である。 ψ_g は偶の軌道函数、 ψ_u は奇の軌道函数である。従つて、それぞれ g 軌道及び u 軌道を表はしてゐる。式 (11) は分子軌道函数が常に原子軌道函数の一次結合として表はされうるといふ事實の1つの實例となる。

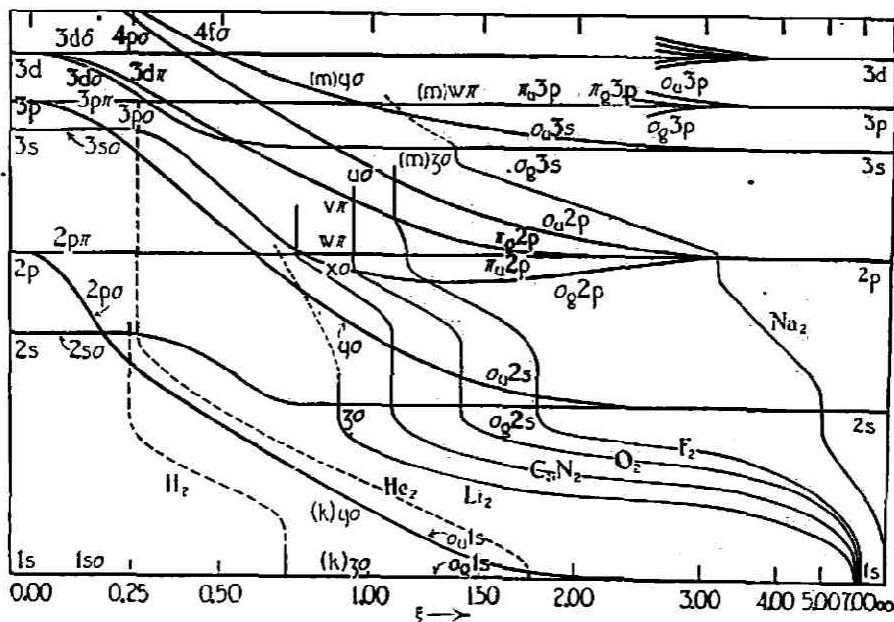
原子核が非常に遠く離れてゐる場合は、式 (11) のやうに書くことが出来るけれども、餘り遠く離れてゐないときには、正確な軌道函数はこれではまだ不充分であつて、1つだけでなく澤山の状態の原子軌道函数を組合せなければならない。しかしながら、それは頗る非實用的である。實際のところ、定量的な仕事のために分子軌道法を用ひるときでも、このやうな多くの状態の原子軌道函数の組合せをしなくても十分間に合ふものである。

§ 6. 聯合原子と分離原子との聯關

2つの原子を無限遠からだんだん近づける過程を考へると、分離原子から實際の分子へ、それから聯合原子へと、3段の状態の變化を辿ることが出来る。この3つの状態間の聯關をこれから論ずることとする。

Mulliken はその聯關を一目瞭然たらしめるために1つの圖を作製した。それは第1圖である。第1圖は同一原子から成る2原子分子についての圖である。この圖の作製に當つて次の諸點をその手掛りに用ひた。

* 波動方程式の解のことである。ここでは分離原子の状態を言ひ表はす軌道函数のことをいふ。



第1圖 聯合原子(左)と分離原子(右)の状態間の聯關(同一原子から成る二原子分子について)。横軸の数字は原子核間距離と軌道直径との比である。

1. Pauli の原理に従はねばならない。
2. 3つの状態、即ち聯合原子、實際の分子、及び分離原子で量子数 λ は不変である*。
3. 3つの状態で軌道の g, u 特性が保有される。
4. 同一の λ 、及び同一の g, u 特性を持つ2つの曲線は互ひに交叉してはならない。

このうち第4は、互ひに攝動し合ふことの出来る2つの状態に就ての量子力学上の“非交叉”(non-crossing)の法則からの要請である。即ち、このやうな状態の相互作用は、その2つの状態を離間させるやうに働くのであつて、従つて2つの状態のポテンシャル曲線は交叉することが出来ないのである。このやうにして第1圖の聯關關係に到達したのである。

この圖は、Hund³⁾、Mulliken⁴⁾、Lenard-Jones⁵⁾及びその他の人々の“配置理論”(Aufbauprinzip, configuration theory)の粹であつて、十分に研究しておく價値のあるものである。週明長が原子構造の理解に役立つ如く、第1圖は分子構造の理解に役立つであらう。

第1圖に於て、1つの曲線を右から左へ辿つて行けば、例へば次のやうな聯關のあることが明かであらう。

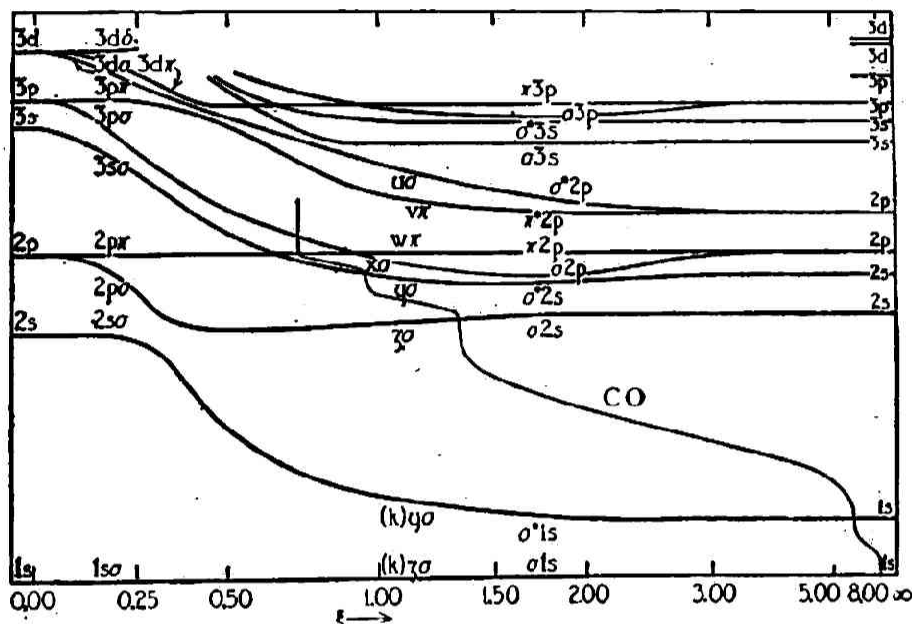
$$\begin{aligned}
 2s &\rightarrow \sigma_p 2s \rightarrow \sigma s \rightarrow 2s \sigma \rightarrow 2s : \\
 2s &\rightarrow \sigma_p 2s \rightarrow y \sigma \rightarrow 3p \sigma \rightarrow 3p \dots \dots \dots (12)
 \end{aligned}$$

($\sigma_p 2s \rightarrow 2p \sigma$)のやうな聯關は不可能である。何故ならば $2p \sigma$ は g でなく u であるから、ま

* 聯合原子や分離原子は、原子核間距離が0とか無限とかいふ極限の場合の分子であつて、分子であるからには量子数 λ を用ひることは少しも差支へない。

た, $\sigma_p 2p \rightarrow 2s$ のやうな聯關も起らない. 何故ならば $2s$ は $\sigma_p 2s$ によつて先に占領されてしまつてゐるから.)

第2圖は2つの異つた原子から成る分子についての圖である. この場合は2つの原子軌道



第2圖 聯合原子(左)と分離原子の状態間の聯關
(異つた原子から成る2原子分子について).

函数から作られる2種の一次結合は g 或は u に分けることが出来ない. それで, その代りに一方の軌道を區別するために星印 * を附しておく.

われわれが論じて來た 聯關の法則は 左右の極端—聯合原子と分離原子—の何處で曲線が會するかを決めるだけであつて, 2つの極端の間での曲線の様子は殆んど分らないと言つてよい. たいへん粗雑には, 挿入法によつて多少分るとも言へる. これらの曲線を描くために, Mulliken は帶スペクトルからの實驗上の知識を可なり導入してゐる. 配置理論だけでは, 例へば, 大きな原子核間距離に於て $\sigma_p 2p$ が $\pi_p 2p$ よりエネルギーが低いと結論することは出来ない. H-L の理論は, 大きい原子核間距離に對して可なり正確な近似を與へるから, H-L の理論を借りて, 圖の右側の部分の曲線の様子を探ることが出来る. 圖からエネルギーの値を求めようとしてはならない. 圖に於けるエネルギーの目盛は勝手であつて, また左側と右側とは同じ高さであつても同じエネルギーではない. 例へば, 聯合原子に於ける $2p$ 状態は分離原子の $2p$ 状態よりも明かにもつと固く結び付いてゐる. 何故ならば, 聯合原子に於ては, 核の電荷は2倍になつてゐるからである. それ故にエネルギーは低い準位を示さなければならぬのに圖では同じ準位となつてゐる.

圖から次のことが明かである. 聯合原子の量子數 n, l とこの聯合原子と同一曲線で結ばれてゐる分離原子の量子數 n, l とは必ずしも一致しない. 例へば第1圖に於て, $g\sigma$ なる實際の分子軌道は分離原子の $2s$ から出て來て, 聯合原子の $3p$ といふ軌道へ進んでゐる. 即ち量

子数 n は2から3へ増加した。このことを、§2 で述べたやうに、電子軌道の進階 (promotion) と呼ぶ。進階した軌道は、 n の増加に伴つてエネルギー準位が高くなるから、分子の生成には寧ろ妨害となる。聯合原子に於て電子が低いエネルギー状態の處へ住まうとしても、Pauli の原理によつてそれが出来なければ、仕方なしに次の高いエネルギー状態へ移住しなければならない。従つて、實際の分子に於けるよりも聯合原子に於て電子は高いエネルギーを持つことになる。原子が寄り集つて分子を形成するときには、幾つかの電子は屢々進階を餘儀なくされることは明かである。それは、分離原子は2個あつて、Pauli の原理が許してくれる電子の住家は、同一の n, l については聯合原子の2倍だけあるからである。言ひ換へれば、分離原子2個が集つて聯合原子を作るとき、同じ n, l で示される電子の軌道は半分になるからである。進階軌道上の電子を反結合電子 (anti-bonding electron) と呼ぶ。反結合電子は分子結合の妨害となる。進階されない電子を結合電子 (bonding electron) と呼ぶ。この電子は一般に分子結合を促がす。何故なら、ば分離原子に於けるよりも聯合原子に於ては有効核電荷が大きく、従つて後者に於て電子はより安定となる筈であるから。

結合電子及び反結合電子の外に非結合電子 (non-bonding electron) がある。これは、2つの原子核に跨つてゐない原子内部の電子である。この種の電子に對しては記號 u, v, \dots は用ひない。非結合電子は潜在的には結合電子か反結合電子かの何方かであるが、實質上、分子結合に殆んど助けにも妨げにもならないものである。水素を含む化合物を除いて K 電子 ($1s$ 電子) は非結合電子と考へてよい。分子中のこの K 電子に對する記號として、Mulliken はギリシヤ文字の記號を用ひることを止めて單に K と書くことにした。例へば、次に掲げる第1表で KK と書いてあるのは、 $1s$ 電子が2個づつ2組あることを意味する。こゝで注意しなければならないことは、所謂“非結合電子”或は“内殻電子”が、分子に於てエネルギー的效果を全然持たないと思つてはならないことである。内殻電子を無視できない場合も生じて来る。

Hertzberg⁵⁾ は原子價の價數を、分子に含まれる結合電子の數と反結合電子の數の差の半分として定義してゐる。この定義は化學結合、原子價の概念を數分はつきりさせるのに助けとはなるが、同時に少しく人工的な嫌ひがある。電子の進階の度合にはいろいろの程度の差があり、また非進階電子についてもそれが齎らすエネルギー減少量に大小の差があるのであつて、結合、非結合、反結合電子の區別といふのは、實際に於てさう確然たるものではないのである。

§7. 水素分子、He 原子の相互作用

分子軌道法に就て原理的な部分は、以上、十分に述べて來た。その最も簡単な應用の例として、 H_2 分子の生成と He 原子2個の相互作用に就てこの節で述べることにしたい。H 原子2個が安定な H_2 分子を作るのはどうしてであるか。He 原子2個が互ひに作用し合つても He_2 といふやうな分子を作らない。これはどういふ譯であるか。

まづ、 H_2 分子の場合に就て述べよう。2つの H 原子から成る分子状態に對して、2つの可能な電子軌道が存在する。それは式 (11) で表はされる g 及び u 軌道である。1つの軌道には電子が2つまで入り得る*。(Pauli の原理) 同一の軌道に電子が2つ入つた場合

* o 軌道であるから。

には, 2つの電子のスピンは逆平行*にならなければならない. 従つて, 全スピン S は 0 で, 多重度は 1, 一重状態 (singlet state) である. それであるから, g 或は u のどちらか一方の軌道に, 電子が2つとも入つた場合は単重状態となる. 若し2つの電子のうち, 1つは g 軌道へ, 他は u 軌道へ入つた場合には, 2つのスピンは逆平行及び平行の2つの場合を生じ, 従つてそれぞれ単重或は三重状態 (triplet state) ができる. 2つのスピンの平行のとき, 全スピン S は 1 となり, 多重度は 3 であるからである. 以上で, 可能な4つの場合が生ずる. いま H_2 分子に於ける g 軌道及び u 軌道を簡単にそれぞれ (g) 及び (u) と書けば, その4つの場合は,

$$(g)^2\ ^1\Sigma, (u)^2\ ^1\Sigma, (g)(u)\ ^1\Sigma, (g)(u)\ ^3\Sigma$$

である. 即ち, 3つの $^1\Sigma$ 状態と1つの $^3\Sigma$ 状態とがある. この4つの場合のうち, どの状態が最も安定であるかを考へよう.

第1図を見れば, u 軌道— $(k)g\sigma$ と, g 軌道— $(k)u\sigma$ とを比べて, 前者がエネルギー準位が高い. u 軌道は進階軌道であるからである. それ故に, H_2 に於て2つの電子が共に g 軌道にある状態, $-(k)u\sigma)^2\ ^1\Sigma$ が最も安定であると結論される.

分子軌道法についての理解を深めるために, 第1図に頼らないで, 外の考へ方で上の結論を導き出してみよう. それには g 軌道の電子が結合電子であり, u 軌道の電子が反結合電子であることを言へば足りる. 軌道函数 ϕ_g 及び ϕ_u を式(11)に従つて, ϕ_A 及び ϕ_B の陽の函数から実際に作つてみても分ることであるが, g 軌道は2つの原子核の中間に電荷の堆積が起るやうな軌道を表はすのに反し, u 軌道は原子核間で電荷が疎になるやうな軌道を表はす**. 2つの原子が結合するときには, 2つの原子核の中間に電荷の堆積が必要である. それ故に, 電荷の堆積を齎らす g 軌道の電子は結合電子であつて, その反対である u 軌道の電子は反結合電子である.

H_2 分子の最も安定な状態は2つの電子が共に g 軌道にある場合であつて, 共に u 軌道にある場合は不安定であることが, 以上で理解された. ここで, 2つの電子のうち, 1つは g 軌道へ他は u 軌道へ入つてゐる分子 H_2 の状態— $[(k)u\sigma][(k)g\sigma], ^1\Sigma$ 或は $^3\Sigma$ —が安定でないことを證明しなければならぬのであるが, われわれは寧ろ實驗事實に頼つて, u 軌道の反結合効果が g 軌道の結合効果に打ち勝つてゐるためだとした方がよいかと思ふ.

次に, He 原子2個の相互作用を考へてみよう. この場合には電子は4個存在してゐる. 4個のうち2個はエネルギー準位の低い g 軌道へ入り込むことが出来るが, 残る2個は Pauli の原理によつて g 軌道へは入り得ず, 止むなく次のエネルギー準位の状態— u 軌道へ入らねばならない. それで2個づつ g 軌道と u 軌道へ入ることとなる. u 軌道の反結合効果は g 軌道の結合効果に優つてゐると考へるのであるから, 結局 He 原子は安定な分子を作り得ないと結論される.

念のために以上を纏めてみると, 2つの He 原子が互ひに作用するときにはただ1つの場合しか生じない. 2つの可能な σ 軌道が, 電子2個づつで全部充たされるからである. 2つの He 原子が作用するときには4つの場合が生ずる. 2つの σ 軌道には全部で4つだけ電子が入り得

* 2個の電子のスピン量子数 m_s が $+\frac{1}{2}$ と $-\frac{1}{2}$ であることをスピンの逆平行と呼ぶ.

** 實際, 2つの原子核から等距離にある點の ϕ を計算してみると, ϕ_g では, $\phi_g = \text{const.} (\phi_A + \phi_B) = \text{const.} 2\phi_A$ となつて, 2つの軌道函数が重り合ふのに反し, ϕ_u では, $\phi_u = \text{const.} (\phi_A - \phi_B) = 0$ となつて, 電荷分布はこの所で極小になることを示してゐる.

るのに、2個しか電子が存在しないからである。その4つの場合のうち1つの場合だけが安定な分子 H_2 を作る。この結果をわれわれは擴張して、次のやうな一般的結論に達する。一閉ざされた電子殻 (closed shell) を持つ2つの原子の相互作用では、ただ1つの状態が起り、原子間の強い反撥のために分子を作らない。これに反し、不完全な電子殻を持つ2つの原子の相互作用では、いろいろの状態が起り、そのうち安定なものもあればまた不安定なものもある。

§ 8. その他の簡単な分子

簡単な2原子分子について、その構造、原子価、及び磁気性質等が分子軌道法によつてどんな風に説明されるかをこの節で述べることにする。

第1表に、若干の2原子分子について、電子の配置を結合の強さの順序に書いておいた。

第1表 若干の簡単な2原子分子の電子配置

| | |
|-------|--|
| CN | $C[1s^2 2s^2 2p^2 \ ^3P] + N[1s^2 2s^2 2p^3 \ ^4S] \rightarrow CN[KK(\sigma)^2(\gamma\sigma)^2(\pi\pi)(x\sigma)^2\Sigma]$ |
| N_2 | $N[1s^2 2s^2 2p^3 \ ^4S] + N[1s^2 2s^2 2p^3 \ ^4S] \rightarrow N_2[KK(\sigma)^2(\gamma\sigma)^2(\pi\pi)^4(x\sigma)^2\Sigma_g]$ |
| CO | $C[1s^2 2s^2 2p^2 \ ^3P] + O[1s^2 2s^2 2p^4 \ ^3P] \rightarrow CO[KK(\sigma)^2(\gamma\sigma)^2(\pi\pi)(x\sigma)^2\Sigma]$ |
| NO | $N[1s^2 2s^2 2p^3 \ ^4S] + O[1s^2 2s^2 2p^4 \ ^3P] \rightarrow NO[KK(\sigma)^2(\gamma\sigma)^2(x\sigma)^2(\pi\pi)^2\Pi]$ |
| O_2 | $O[1s^2 2s^2 2p^4 \ ^3P] + O[1s^2 2s^2 2p^4 \ ^3P] \rightarrow O_2[KK(\sigma)^2(\gamma\sigma)^2(x\sigma)^2(\pi\pi)(\pi\pi)^2\Sigma_g]$ |
| F_2 | $F[1s^2 2s^2 2p^5 \ ^2P] + F[1s^2 2s^2 2p^5 \ ^2P] \rightarrow F_2[KK(\sigma)^2(\gamma\sigma)^2(x\sigma)^2(\pi\pi)(\pi\pi)^4\Sigma_g]$ |

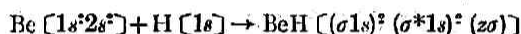
この順序を知るには、第1或は第2圖に於て、分子式を記してある導線を下から上へ辿つて行つて、各軌道を表はす曲線と交はる所を觀ればよい。

N_2 の場合を調べてみよう。 N_2 の構造は、 $KK(\sigma)^2(\gamma\sigma)^2(\pi\pi)^4(x\sigma)^2\Sigma_g$ で示される。第1圖から、或は結合及び反結合電子の定義から、2個の $\sigma\sigma$ 電子は結合電子である。 $\sigma\sigma$ 電子は非進階軌道上の電子であつて、2つの原子核の場で運動してゐるのであるからである。2つの $\gamma\sigma$ 電子は進階軌道上の電子であるから反結合電子である。(分離原子に於ける $2s$ 電子は聯合原子に於て $3p$ 状態へ進階してゐる。) 4つの $\pi\pi$ 電子と2つの $x\sigma$ 電子は結合電子である。もつとも、 $x\sigma$ 電子は究極に於ては、圖で觀るやうに、 $3s$ 状態へ進階してゐるのであるけれども、實際の原子核間距離では反結合効果は未だ現れず、 $\sigma_g 2p$ 曲線の下方への彎曲のために、かへつて結合効果を齎らしてゐるので、 $x\sigma$ 電子を結合電子としたのである。合計、8つの結合電子と2つの反結合電子とがあることを知つた。結合電子の方が過剰にある。従つて分子は安定であつて、Herzberg の定義に依れば、原子価の價数は $1/2(8-2)=3$ となる。これは普通の化學に於ける所説と一致してゐる。しかし、結果が一致したといふだけであつて、2つの解釋が同じなのではない。普通の化學では、N の原子価を3とし構造式を $N \equiv N$ のやうに書く。そして、3つの原子価はみな電子對結合であつて、 N_2 分子の形成には6つの電子が關與してゐると考へる。分子軌道法の所論からすれば、分子の形成に關與してゐる電子は6つでなく10である。ただ、2つの $\sigma\sigma$ 電子の結合効果と2つの $\gamma\sigma$ 電子の反結合効果が互ひに略々消し合ふと考へたのである。この考へは、これら4つの電子が N_2 分子の形成に全然參割しないと考へるのは勿論違つてゐる。その結合効果への寄與も、従つて、0とは考へないのである。

第1表と第1圖から明かなやうに、 F_2 では、6つの結合電子 (2σ 及び 2π) と4つの反結合電子 ($2\pi^*$) とがある。結合電子が2つだけ過剰に存するから分子は安定であり、また原子価は1価である。(こゝでは、 2σ 及び $2\sigma^*$ 電子は本質上非結合電子である。) 次に、 Ne_2 を考へてみると、 F_2 に於けるよりもなほ2個の電子が餘計に存在し、この2つの電子は強い反結合性の $2\sigma^*$ 軌道へ入るより仕方がない。そのために Ne_2 は不安定となり分子を作らないのである。同様にして第2圖から、OF 型の分子は安定で NeF 型の分子は不安定であることも分る。

以上のやうなことは Lewis 及び Langmuir の原子価の理論でもともかく説明は出来る。上に述べ來つた“配置理論”が古い理論より優れてゐるのは、これが量子力学の基礎の上に立つたものであるからだ、言へば言へるけれどもそれだけではもの足りないであらう。古い理論では説明のつかなかつたことが、配置理論ではうまく説明できる事實の少くないことを示して置かねばならない。

BeH 分子は實在するのであるが、古い理論ではこの分子の形成を説明することは出来ない。Be の原子価は2価で、H は1価であるからである。配置理論では BeH に含まれる5個の電子を、エネルギー準位の低い分子軌道へ順々に入れて行けばよい。即ち、



となる。こゝで、 $\sigma 1s$ 電子は結合電子、 $\sigma^* 1s$ 電子は反結合電子であり、 $2s$ 電子は究極に於ては進階するけれども實際の原子核間距離では結合効果を持つてゐるから、結合電子と考へる。結合電子の数が反結合電子の数よりも1個多いから、BeH は安定な分子を作るのだと考へることが出来る。

配置理論では分子の勵起状態がどういふ分解生成物を生ずるかをうまく説明する。例へば、 H_2 の $(1s\sigma)(3p\sigma)^1 \Sigma_u$ 状態が分解すれば、1個の正常原子と1個の2-量子勵起原子 ($n=2$) とになることが第1圖から直ちに知られる。

また、いろいろの分子の磁氣的性質を説明するのに配置理論は簡明で有效である。偶數個の電子を持つ安定な2原子分子の多くは反磁性 (diamagnetic) である。しかし O_2 は1つの例外であつて正磁性 (paramagnetic) である。これを配置理論で説明してみよう。一般に、満員になつた軌道—“閉ざされた殻” と呼ぶ—については、そこに含まれてゐる全電子についての合成スピンは0である。($S = |\Sigma m_s| = 0$) また軌道角運動量の方も、同様に、合成した全角運動量が0である。例へば π^4 (π 軌道の電子4個) は閉ざされた殻であつて、 $S = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$ であるし、また $M_l = \Sigma m_l = +1 + 1 - 1 - 1 = 0$ である。 σ^2, π^4, d^4 等は閉ざされた殻であつて、全スピンも全軌道角運動量もともに0である。次に、 π^2 なる構造を考へれば事態は一變する。若し2個の電子が同一軌道*上にあれば、 $M_l = \pm 2, -1 = 2$ であり、また $S = 0$ である**。この場合は、 1D の状態である。若し2個の電子が異なる軌道上にあれば、 $M_l = 0, -1 = 0$ であり、そして $S = 0$ がまたは $S = 1$ である***。この場合は $^1\Sigma$ 及び $^3\Sigma$ の状態であ

* こゝで同一軌道と謂うてゐるのは m_l の値までも等しい軌道のことである。 π 軌道は $l=1$ であるが、 m_l は ± 1 であるから、今の意味で言へば、 π 軌道には2つの軌道があるわけである。

** $M_l = \pm 1 \pm 1 = \pm 2, S = +\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$ 。

*** $M_l = +1 - 1 = 0, S = +\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$ または $S = |\pm \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}| = 1$ (S はスピンの大きさのみを表はす量子数であるから絶対値をとる。)

る。以上を總括して、 π^2 には3つの可能な状態、 $^1\Delta$, $^1\Sigma$, $^3\Sigma$ がある。 $^1\Delta$ では軌道角運動量のために、また $^3\Sigma$ ではスピンのために、それぞれ磁気能率が生ずることとなる。従つて、この2つの状態は正磁性である。 $^1\Sigma$ は角運動量もスピンもともに0であるから磁気能率がなく、一反磁性である。さて、以上の3つの状態のうちどれが π^2 構造の最も安定な状態であらうか。それを決めるには Hund の法則⁸⁾ に依る。Hund の法則によれば、分子の正常状態は Pauli の原理と兩立して最大の多重度を有する状態である、—スピン以外の他の量子数 n, l, λ が同一であれば、スピンは平行にならとするのである。それ故に、 π^2 構造の3つの状態のうち最も安定なのは $^3\Sigma$ である。一般に、閉ざされた群(σ^2, π^4, d^4 等)と π^2 とから成る分子の正常状態は $^3\Sigma$ であつて、従つて正磁性である。 O_2 分子は第1表に於て觀られるやうに、この種の構造を持つから當然正磁性である。これに反し、 C_2 , N_2 , F_2 , 及び CO 等は閉ざされた群だけを持つから反磁性である。 $^3\Sigma$ 状態の磁化率 (susceptibility) を磁気量子論から計算してみると、 O_2 について實測した値と正確に一致することが分つた。

B_2H_6 分子の存在も古い原子價理論では説明できないのであるが、分子軌道法によればうまく説明できる。 BH_3 は電子配置が O 原子と全く等しい。であるから、 O_2 分子の形成と同じやうに考へれば、2つの BH_3 から B_2H_6 分子の生成されることを極めて自然に考へることが出来る。しかし磁気測定の結果は豫期に反してゐる。即ち B_2H_6 は反磁性であつて、これは O_2 の場合と事態が異つてゐる。この事實に就いては、今のところうまい説明が見出されてゐない。

奇數個の電子を持つ分子、一例へば NO_2 , NO , ClO_2 等は必ず正磁性である。それは、電子のスピンが完全に償却されて0になることがないからである。多くのこの種の分子または遊離基の分子磁化率 (molar susceptibility) の實測値は 1.27×10^{-3} であつて、これは、ただ1個の電子の遊離せるスピンの相當する。即ちこれらの分子の磁化率はスピンだけに依るとし、全スピン S は $1/2$ だと假定すれば實測値は理論値と一致するのである。3個以上の原子から成る分子に於ては、凡ての磁化率がスピンの起因することを示すことが出来る。2原子分子 NO は奇數個の電子を有し、正常状態は $^2\Pi$ である。これは實驗事實からも知られるけれども、それに依らずに第1表の電子配置からでも明かなことである。 $^2\Pi$ 状態では、磁気能率はスピン ($S=1/2$) と、軌道角運動量 ($A=1$) の兩方から来る。實際、 S と A とを同時に入れて計算せる値は觀測された磁化率とうまく一致してゐる。

文 献

- 1) W. Heitler and London, *Z. f. Phys.*, **44**, 455 (1929).
- 2) D. R. Hartree, *Proc. Roy. Soc., A* **141**, 232 (1933); *ibid.*, **A 143**, 506 (1933).
- 3) F. Hund, *Z. f. Phys.*, **51**, 759 (1928); *ibid.*, **63**, 719 (1930); *ibid.*, **73**, 1 (1932); *ibid.*, **73**, 565 (1932); *ibid.*, **74**, 429 (1932).
- 4) J. E. Lennard-Jones, *Trans. Farad. Soc.*, **25**, 668 (1929).
- 5) G. Herzberg, *Z. f. Phys.*, **57**, 601 (1929).
- 6) R. S. Mulliken, *Rev. Mod. Phys.*, **4**, 19 (1932); *Phys. Rev.*, **32**, 186 (1928); *ibid.*, **32**, 761 (1928); *ibid.*, **33**, 730 (1929); *ibid.*, **40**, 53 (1932); *ibid.*, **41**, 49 (1932); *ibid.*, **41**, 75 (1932); *ibid.*, **43**, 270 (1933); *J. Chem. Phys.*, **1**, 492 (1933); *Chem. Rev.*, **9**, 347 (1931).
- 7) M. Dunkel, *Z. f. physik. Chem.*, **76**, 81 (1930); *ibid.*, **B 10**, 434 (1930); J. H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.*, **1**, 177 (1933); *ibid.*, **1**, 219 (1933); *ibid.*, **2**, 20 (1934); *Phys. Rev.*, **31**, 587 (1928); J. H. Van Vleck and A. Sherman, *Rev. Mod. Phys.*, **7**, 167 (1935); W. G. Penny, *The Quantum Theory of Valency* (1935); *Proc. Roy. Soc., A* **144**, 166 (1934).
- 8) F. Hund, *Z. f. Phys.*, **52**, 601 (1928).